

水素原子の基底状態エネルギーの変分計算 ;2002.9.17

水素原子の基底状態エネルギーを、試行関数 $\phi(r) = Ne^{-\alpha^2 r^2}$ (N :規格化定数) を用いて、次の手順で変分法で計算せよ。ただし、水素原子の基底状態 (角運動量ゼロ) に対するハミルトニアン H は

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1)$$

また、積分公式

$$\int_0^\infty \exp(-ax^2) x^{2n} dx = \frac{(2n-1)!!}{2^{n+1}} \sqrt{\frac{\pi}{a^{2n+1}}}, \quad \int_0^\infty e^{-ax^2} \cdot x dx = \frac{1}{2a} \quad (2)$$

1. 試行的な波動関数としての $\phi(r)$ の規格化条件から規格化定数 N を計算せよ。
2. 運動エネルギーの期待値を計算せよ。
3. ポテンシャルの期待値を計算せよ。
4. ハミルトニアン H の期待値を α で微分してゼロとおき、そのときの α とハミルトニアン H の期待値を計算せよ。

(解答例)

$$1. \quad 1 = \int_0^\infty \phi^2(r) \cdot 4\pi r^2 dr = N^2 \int_0^\infty e^{-2\alpha^2 r^2} \cdot r^2 dr$$

$$= N^2 \times \frac{(2-1)!!}{2^{1+1}} \sqrt{\frac{\pi}{(2\alpha^2)^{2+1}}} \cdot 4\pi$$

$$\rightarrow N = \left(\frac{2}{\pi} \right)^{\frac{3}{4}} \cdot \alpha^{\frac{3}{2}} \quad (N^2 = \left(\frac{2}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \alpha^3)$$

$\equiv K$: 運動エネルギー

$$2. \quad H\phi(r) = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) \cdot \phi(r)$$

$$+ \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}}_{\text{ポテンシャル } U} \cdot \phi(r)$$

$$\frac{d}{dr} e^{-\alpha^2 r^2} = -2\alpha^2 r e^{-\alpha^2 r^2}$$

$$\frac{d^2}{dr^2} e^{-\alpha^2 r^2} = 2\alpha^2 (2\alpha^2 r^2 - 1) e^{-\alpha^2 r^2}$$

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) e^{-\alpha^2 r^2} = (-6\alpha^2 + 4\alpha^4 r^2) e^{-\alpha^2 r^2}$$

運動エネルギーの期待値

$$\langle K \rangle = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \times 4\pi \times \left(\frac{2}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \alpha^3$$

$$\times \left\{ \begin{aligned} &-6\alpha^2 \int_0^\infty e^{-2\alpha^2 r^2} \cdot r^2 dr \\ &+ 4\alpha^4 \int_0^\infty e^{-2\alpha^2 r^2} \cdot r^4 dr \end{aligned} \right\}$$

$$\int_0^\infty e^{-2\alpha^2 r^2} \cdot r^2 dr = \frac{1}{8} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \cdot \frac{1}{\alpha^3}$$

$$\int_0^\infty e^{-2\alpha^2 r^2} \cdot r^4 dr = \frac{3}{2^{\frac{1}{2}}} \frac{\sqrt{\pi}}{\alpha^5}$$

$$\therefore \langle K \rangle = \frac{3\hbar^2}{2m} \alpha^2$$

3. ポテンシャル U の期待値

$$\langle U \rangle = \int_0^\infty \phi(r) \cdot \left(-\frac{1}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \phi(r) \cdot 4\pi r^2 dr$$

$$= \left(-\frac{e^2}{\epsilon_0} \right) \cdot N^2 \int_0^\infty e^{-2\alpha^2 r^2} \cdot r dr$$

$$\therefore \langle U \rangle = -\sqrt{\frac{1}{2\pi^3}} \frac{e^2}{\epsilon_0} \alpha$$

$$4. \quad \langle H \rangle = \langle K \rangle + \langle U \rangle$$

$$0 = \frac{d\langle H \rangle}{d\alpha} = \frac{6\hbar^2}{2m} \alpha - \sqrt{\frac{1}{2\pi^3}} \frac{e^2}{\epsilon_0}$$

$$\therefore \alpha = \frac{1}{3\sqrt{2\pi^3}} \frac{m e^2}{\hbar^2 \epsilon_0}$$

$$\rightarrow \langle H \rangle = -\frac{4}{3\pi} \times \frac{m}{\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2$$

$$\left(\doteq 0.85 \times E_1(\text{exact}), E_1(\text{exact}) = -\frac{m}{2\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \right)$$